

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Mai 2004 (27.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/043915 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 201/16, 201/08

[DE/DE]; Brüsseler Ring 34, 67069 Ludwigshafen (DE). ANSMANN, Andreas [DE/DE]; Haselweg 1, 69168 Wiesloch (DE). BENISCH, Christoph [DE/DE]; Windmühlstr. 21, 68165 Mannheim (DE). BASSLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Str.18, 68519 Vierheim (DE). FISCHER, Rolf-Hartmuth [DE/DE]; Bergstr.98, 69121 Heidelberg (DE). MAIXNER, Stefan [DE/DE]; Königsäcker 53, 68723 Schwetzingen (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012558

(22) Internationales Anmeldedatum:  
11. November 2003 (11.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 53 094.7 13. November 2002 (13.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUYKEN, Hermann

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING CAPROLACTAM

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CAPROLACTAM

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for purifying crude caprolactam that has been obtained by: 1) reacting a mixture (I) containing 6-aminocapronitrile and water to form a mixture (II) containing caprolactam, ammonia, water, high boilers and low boilers in the presence of a catalyst followed by; 2) removing ammonia from mixture (II) while obtaining a mixture (III) that contains caprolactam, water, high boilers and low boilers, after which; 3) water is entirely or partially removed from mixture (III) while obtaining a crude caprolactam (IV) that contains caprolactam, high boilers and low boilers. The inventive method is characterized in that: a) the crude caprolactam and an inorganic acid, which has a boiling point higher than that of caprolactam under distillation conditions in accordance with subsequent steps b) to h), are fed to a first distillation device K1; b) the crude caprolactam and the inorganic acid are distilled in the first distillation device K1 during which a first partial flow in the bottom area and a second partial flow in the top area are withdrawn from the distillation device K1; c) the second partial flow from step b) is fed to a second distillation device K2; d) the second partial flow from step b) is distilled in the second distillation device K2 during which a first partial flow in the bottom area and a second partial flow in the top area are withdrawn from the distillation device K2; e) a first partial flow from step d) is fed to a third distillation device K3; f) the first partial flow from step d) is distilled in the third distillation device K3 during which a first partial flow in the bottom area and purified caprolactam in the top area are withdrawn from the distillation device K3, and; g) the first partial flow from step f) is fed to the first distillation device K1.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam, das erhalten wurde, indem man 1) eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril und Wasser zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschliessend 2) aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschliessend 3) aus Mischung (III) Wasser ganz oder teilweise entfernt unter Erhalt eines Rohcaprolactams (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder, dadurch gekennzeichnet, dass man a) das Rohcaprolactam und eine anorganische Säure, die einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts von Caprolactam unter den Destillationsbedingungen gemäss den nachfolgenden Schritten b) bis h) aufweist, einer ersten Destillationsvorrichtung K1 zuführt, b) in der ersten Destillationsvorrichtung K1 das Rohcaprolactam und die anorganische Säure destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K1 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt, c) den zweiten Teilstrom aus Schritt b) einer zweiten Destillationsvorrichtung K2 zuführt, d) in der zweiten Destillationsvorrichtung K2 den zweiten Teilstrom aus Schritt b) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K2 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt, e) den ersten Teilstrom aus Schritt d) einer dritten Destillationsvorrichtung K3 zuführt, f) in der dritten Destillationsvorrichtung K3 den ersten Teilstrom aus Schritt d) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K3 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und gereinigtes Caprolactam im Kopfbereich entnimmt, und g) den ersten Teilstrom aus Schritt f) der ersten Destillationsvorrichtung K1 zuführt.

WO 2004/043915 A1



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren zur Reinigung von Caprolactam

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam, das erhalten wurde, indem man

1. eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril und Wasser zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschließend
- 10 2. aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschließend
- 15 3. aus Mischung (III) Wasser ganz oder teilweise entfernt unter Erhalt eines Rohcaprolactams (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder,

dadurch gekennzeichnet, daß man

- 20 a) das Rohcaprolactam und eine anorganische Säure, die einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts von Caprolactam unter den Destillationsbedingungen gemäß den nachfolgenden Schritten b) bis h) aufweist, einer ersten Destillationsvorrichtung K1 zuführt,
- 25 b) in der ersten Destillationsvorrichtung K1 das Rohcaprolactam und die anorganische Säure destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K1 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt,
- 30 c) zweiten Teilstrom aus Schritt b) einer zweiten Destillationsvorrichtung K2 zuführt,
- d) in der zweiten Destillationsvorrichtung K2 den zweiten Teilstrom aus Schritt b) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K2 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt,
- 35 e) den ersten Teilstrom aus Schritt d) einer dritten Destillationsvorrichtung K3 zuführt,
- f) in der dritten Destillationsvorrichtung K3 den ersten Teilstrom aus Schritt d) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K3 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und gereinigtes Caprolactam im Kopfbereich entnimmt, und

g) den ersten Teilstrom aus Schritt f) der ersten Destillationsvorrichtung K1 zuführt.

Verfahren zur Herstellung von Caprolactam sind allgemein bekannt.

5

Es ist ebenfalls, beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46-48, oder Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ed., Vol. 4, John Wiley & Sons, New York, 1992, Seite 836, allgemein bekannt, daß Caprolactam, das für die Herstellung von Polymeren

10 verwendet wird, eine Reinheit von 99,9 bis 99,94 % aufweisen muß, wobei die Hauptverunreinigung üblicherweise Wasser in einer Menge von 0,04 bis 0,1 % ist. Andere Verunreinigungen dürfen nur im Bereich von maximal wenigen ppm enthalten sein.

So kann Caprolactam durch Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Schwefelsäure oder Oleum hergestellt werden. Nach Neutralisation des auf diese Weise erhaltenen Gemischs

15 mit Ammoniak kann das Caprolactam von dem als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumsulfat durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel erhalten werden.

In Abhängigkeit von den Verfahren zur Herstellung der zur Darstellung des Cyclohexanonoxims eingesetzten Edukte, wie Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat, den Oximierungs- und

20 Umlagerungsbedingungen enthält das rohe Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung erhalten wurde, Verunreinigungen, die sich in Art und Umfang unterscheiden. Typische Verunreinigungen von rohem Caprolactam, das durch Beckmann-Umlagerung hergestellt wurde, sind C-Methylcaprolactame, 6-Methylvalerolactam und n-Pentylacetamid.

25 Zur Reinigung des bei der Beckmann-Umlagerung erhaltenen Roh-Caprolactams sind verschiedene Verfahren beschrieben.

Gemäß DE-A-1253716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Säure gereinigt werden.

30

Gemäß DE-A-1253716 kann das Roh-Caprolactam durch Hydrierung in Suspension in Gegenwart eines Katalysators und unter Zusatz einer Base gereinigt werden.

35 DD-A-75083 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Roh-Caprolactam, in dem das Roh-

Caprolactam zuchst destilliert und anschließend, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, in Gegenwart eines Katalysators hydriert und dann mit einem Ionentauscher behandelt wird.

Gemäß EP-A-411455 können die charakteristischen wichtigen Qualitätsmerkmale für Caprolactam eingehalten werden, indem man das Roh-Caprolactam kontinuierlich in einem Flüssigphasen-Verfahren hydriert.

- 5 Roh-Caprolactam, das durch Hydroformylierung von 3-Pentensäure und/oder ihren Estern zu 5-Formylvaleriansäure(estern) als Hauptprodukten und 4- und 3-Formylvaleriansäure(estern) als Nebenprodukten, extraktiver (WO 97/02228) oder destillativer (WO 97/06126) Abtrennung dieser verzweigten Formylvaleriansäure(ester), aminierender Hydrierung von 5-Formylvaleriansäure(estern) zu 6-Aminocapronsäure(estern) und/oder 6-
- 10 Aminocapronsäureamid und Cyclisierung von 6-Aminocapronsäure(estern) oder 6-Aminocapronsäureamid erhalten wird, enthält andere typische Verunreinigungen.

So ist beispielsweise aus WO 99/48867, Beispiel 1, bekannt, ausgehend von 5-Formylvaleriansäureestern, nach WO 98/37063, Beispiel 9 aus Gemischen aus 6-Aminocapronsäure, 6-Aminocapronsäureamid und entsprechenden Oligomeren erhaltenes Rohcaprolactam unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, zu kristallisieren. In diesem Rohcaprolactam, aus dem Hoch- und Leichtsieder vor der Kristallisation nicht abgetrennt wurden, waren 6345 ppm N-Methylcaprolactam, 100 ppm 5-Methylvalerolactam, 78 ppm Valeramid und andere Verunreinigungen enthalten. Die Rohcaprolactam/Wasser-Schmelze wurde bei 50°C homogenisiert und dann auf 30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und 2 bis 3 Mal mit wässrigem Caprolactam gewaschen. 5-Methylvalerolactam und Valeramid wurden auf 1 ppm, N-Methylcaprolactam auf 51 ppm abgereichert. Aus 73,6 g Rohlactam wurden 33,7 g Reinlactam erhalten (Caprolactam-Ausbeute: 45,8 %). Die Kennzahl der flüchtigen Basen (VB) wurde erst durch eine zweite Kristallisation erreicht. Wurden nach WO 99/48867, Beispiel 3, aus dem Rohcaprolactam vor der Kristallisation Hoch- und Leichtsieder abgetrennt, so betrug die Caprolactam-Ausbeute nach der Kristallisation 52 %.

Aus WO 99/65873 ist weiterhin bekannt, Caprolactam aus Gemischen mit 4-Ethyl-2-pyrrolidon, 5-Methyl-2-piperidon, 3-Ethyl-2-pyrrolidon und 3-Methyl-2-Piperidon oder Octahydrophenazin an Adsorptionsmitteln wie aktivierte Aktivkohle, Molekularsieben oder Zeolithen selektiv zu adsorbieren und nach Desorption reines Caprolactam zu erhalten. An diese Caprolactam-Abtrennung kann sich eine Schmelzkristallisation oder eine Kristallisation aus einem Lösungsmittel anschließen.

35 Es ist weiterhin bekannt, Roh-Caprolactam durch Kristallisation zu reinigen, das ausgehend von 6-Aminocapronitril nach WO 98/37063, Anspruch 8, zunächst mit Wasser zu 6-Aminocapronsäure hydrolysiert wird. Dann werden Wasser und durch Hydrolyse gebildeter

Ammoniak abgetrennt, die gebildete 6-Aminocapronsäure wird cyclisiert und das dabei anfallende Roh-Caprolactam nach WO 99/48867 kristallisiert.

Caprolactam kann auch erhalten werden durch Reaktion von 6-Aminocapronitril ("ACN") mit

5 Wasser in der Flüssigphase in der Gegenwart oder Abwesenheit eines Katalysators unter Freisetzung von Ammoniak.

Die bei dieser Reaktion erhaltene Mischung enthält neben Caprolactam, Wasser, Ammoniak, gegebenenfalls weiterem flüssigem Verdünnungsmittel Verunreinigungen mit einem Siedepunkt

10 über dem von Caprolactam ("Hochsieder") und solche mit einem Siedepunkt unter dem von Caprolactam ("Leichtsieder").

Aus US-A-496,941, Beispiel, ist bekannt, daß nach der Abtrennung von Wasser, Lösungsmittel, Ammoniak, Leichtsieder und Hochsieder aus einer Mischung, erhalten bei der Umsetzung von

15 ACN mit Wasser und Lösungsmittel, ein rohes Caprolactam mit einer Reinheit von 99,5 % erhalten wird.

Für ein Roh-Caprolactam, das aus ACN in der Flüssigphase erhalten wurde, sind andere Reinigungsverfahren beschrieben, da sich die Verunreinigungen eines solchen Roh-Caprolactams

20 von denen eines Roh-Caprolactams, das durch andere Verfahren erhalten wurde, wie in US-A-5,496,941 beschrieben, deutlich unterscheiden.

Gemäß US-A-5,496,941 wird ACN in einem ersten Schritt in der Flüssigphase zu Caprolactam umgesetzt, Leichtsieder, Wasser, Ammoniak und gegebenenfalls weitere Lösungsmittel gleichzeitig abgetrennt, Hochsieder abgetrennt unter Erhalt eines Roh-Caprolactams in einer Reinheit

25 von 99,5 %, dieses Roh-Caprolactam in Gegenwart eines Katalysators hydriert, das erhaltene Produkt mit einem sauren Ionentauscher oder Schwefelsäure behandelt und das erhaltene Produkt in Gegenwart einer Base destilliert.

30 Aus WO 96/20923 ist ein Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam bekannt, das aus der Flüssigphasen-Cyclisierung von 6-Aminocapronitril mit Wasser in Gegenwart eines Lösungsmittels und von heterogenen Katalysatoren stammt. Hierbei wird Rohcaprolactam zunächst hydriert, dann mit sauren Agentien behandelt und zuletzt in Gegenwart von Alkali destilliert.

35 Nachteilig an diesen beiden Reinigungsverfahren ist, dass drei separate Reaktionsschritte für die Herstellung von Rein-Caprolactam benötigt werden.

Aus DE 100 21 199 A1 und DE 100 21 192 ist bekannt, durch Flüssig- oder Gasphasen-Cyclisierung gewonnenes Caprolactam nach Abtrennung von Ammoniak und Wasser durch Kristallisation zu reinigen.

5 Die genannten Verfahren zur Reinigung von Roh-Caprolactam, das aus ACN hergestellt wurde, weisen den Nachteil auf, daß sie technisch aufwendig und energieintensiv, insbesondere durch die zahlreichen Trennschritte, sind.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, 10 das die Herstellung von Caprolactam, das ausgehend von ACN erhalten wurde, in hoher Reinheit auf technisch einfache und energiesparende Weise ermöglicht.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

15 In dem erfindungsgemäßen Verfahren setzt man ein Rohcaprolactam ein, das durch Umsetzung von 6-Aminocapronitril mit Wasser gemäß den Schritten 1), 2) und 3) erhalten wurde.

Gemäß Schritt 1) wird eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril, Wasser und gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, 20 Wasser, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und Leichtsieder in Gegenwart eines die Umsetzung katalytisch fördernden Feststoffes umgesetzt.

Das für Schritt 1) erforderliche ACN kann, wie aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Deutschland), 1986, Seite 46, 25 Fig. 8, allgemein bekannt, aus Adipodinitril erhalten werden.

Besonders in Betracht kommt dabei die partielle katalytische Hydrierung von Adipodinitril in Gegenwart von Ammoniak als Lösungsmittel und beispielsweise als Suspensionskatalysator Rhodium auf Magnesiumoxid (US-A-4,601,859), Raney Nickel (US-A-2,762,835, WO 92/21650), Nickel auf Aluminiumoxid (US-A-2,208,598) oder als Festbettkatalysator Cu-Co-Zn-Spinell (DE-B-954416, US-A-2,257,814) oder Eisen (DE-A-42 35 466) oder ein Verfahren gemäß US-A-30 2,245,129, US-A-2,301,964, EP-A-150295 oder einem in US-A-5,496,941 beschriebenen Verfahren.

Das für diese Umsetzung erforderliche Adipodinitril wird technisch hergestellt, beispielsweise 35 durch doppelte Hydrocyanierung von Butadien in Gegenwart von Nickel enthaltenden Katalysatoren, und ist kommerziell beispielsweise über die Firma Aldrich-Chemie Gesellschaft mbH & Co. KG, Steinheim, Deutschland verfügbar.

Die Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) kann gemäß US-A-4,628,085 in der Gasphase an Kieselgel bei 300°C erfolgen.

Ebenso kann diese Umsetzung gemäß US-A-4,625,023 in der Gasphase an einem Kieselgel-  
5 oder Kupfer/Chrom/Barium-Titanoxid-Katalysator durchgeführt werden.

Die Umsetzung von Mischung (I) zu Mischung (II) kann auch beispielsweise gemäß EP-A-659  
741, WO 96/22974, DE 19632006, WO 99/47500 oder WO 99/28296 erfolgen.

10 Vorzugsweise kann die Umsetzung in der Gasphase bei Temperaturen von im allgemeinen 200 bis 550°C, vorzugsweise 250 bis 400°C, durchgeführt werden; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 10 bar, vorzugsweise bei Normaldruck, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil gasförmig ist.

15 Die Katalysatorbelastungen betragen üblicherweise 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1,5, insbesondere 0,2 bis 1 kg 6-Aminocapronitrit pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden.

20 Als Reaktoren kommen vorteilhaft solche in Betracht, wie sie im allgemeinen für Gasphasenreaktionen an bewegten oder stationären Feststoff-Katalysatoren bekannt sind. Vorzugsweise können ein Wirbelbettreaktor, vorzugsweise Festbett-Reaktor, wie ein Horden-Reaktor, insbesondere ein Röhrenreaktor, eingesetzt werden. Es sind auch Kombinationen solcher Reaktoren möglich.

25

Pro mol ACN werden im allgemeinen 1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 10 mol Wasser eingesetzt.

Die Mischung (I) kann auch weitere organische Verbindungen enthalten, die unter den Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen, wie Alkohole, Amine oder aromatische oder aliphatische  
30 Kohlenwasserstoffe.

Als katalytisch aktive Verbindungen der Katalysatoren können beispielsweise Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, Kupferchromit, vorzugsweise Aluminiumoxid, Titanoxid, vorzugsweise Titandioxid, Lanthanphosphate, Lanthanoxide in Betracht wie auch Gemische solcher Verbindungen.  
35

Aluminiumoxid ist in allen Modifikationen, die durch Erhitzen der Vorläuferverbindungen Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Böhmit, Pseudo-Böhmit, Bayerit und Diaspor) bei unterschiedlichen

Temperaturen erhalten werden können, geeignet. Dazu gehören insbesondere gamma- und alpha-Aluminiumoxid und deren Gemische.

Titandioxid ist amorph und in allen seinen Modifikationen, vorzugsweise Anatas und Rutil, sowie 5 Mischungen solcher Modifikationen geeignet.

Lanthanphosphate sind in ihren verschiedenen Modifikationen, stöchiometrischen Verhältnissen zwischen Lanthan und Phosphateinheit und Kondensationsgraden der Phosphateinheiten (Monophosphat, Oligophosphate wie Diphosphate oder Triphosphate, Polyphosphate) einzeln oder im 10 Gemisch geeignet.

Diese Verbindungen können in Form von Pulvern, Gries, Splitt, Strängen oder zu Tabletten gepreßt, verwendet werden. Die Form der Verbindungen richtet sich in der Regel nach den Erfordernissen der jeweiligen Reaktionsführung, wobei in Wirbelpfanne vorteilhaft Pulver 15 oder Gries verwendet wird. Bei der Festbettfahrweise werden üblicherweise Tabletten oder Stränge mit Durchmessern zwischen 1 mm und 6 mm verwendet.

Die Verbindungen können in reiner Form (Gehalt des jeweiligen Verbindungen > 80 Gew.-%), als Gemisch der oben genannten Verbindungen, wobei die Summe der oben genannten Verbindungen > 80 Gew.-% betragen soll, oder als Trägerkatalysator, wobei die oben genannten Verbindungen auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden können, verwendet werden. 20

Die reinen Verbindungen können durch Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt worden sein, 25 z.B. Titandioxid nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Aluminiumoxid-, Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.

Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Verbindungen stehen mehrere Methoden 30 zur Wahl. Die Verbindungen oder deren Vorläuferverbindungen, die durch Calzinieren in die Oxide umwandelbar sind, können z.B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Verbindungen erhalten. Die Verbindungs- oder Vorläufergemische können auch durch eine Fällung der einen Verbindung oder Vorläufers in Gegenwart der als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Verbindung oder Vorläufers ausgefällt werden. Eine weitere Methode 35 besteht im mechanischen Mischen der Verbindungs- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder Tabletten Verwendung finden

kann.

Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich im Prinzip alle in der Literatur beschriebenen Methoden an. So können die Verbindungen in Form ihrer Sole durch einfaches Tränken auf 5 dem Träger aufgebracht werden. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Be- standteile des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid und Aluminiumoxid käuflich erhältlich.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten der katalytisch aktiven Verbindungen 10 besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden in dünner Schicht belegt werden. Weitere geeignete Verbindungen sind unter anderen  $TiCl_4$  und Aluminiumnitrat. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Verbindungen selbst oder anderer stabiler Verbindungen wie Steatit oder Silicium- 15 carbid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös aus- gestaltet sein.

Die Reaktion kann in Gegenwart eines hinsichtlich der Umsetzung von Mischung (I) zu Mi- 20 schung (II) inerten Gases, vorzugsweise Argon, insbesondere Stickstoff, durchgeführt werden. Das Volumenverhältnis des inerten Gases zu dem unter den Reaktionsbedingungen gasförmigen ACN kann vorteilhaft bis zu 100 betragen.

Als besonders bevorzugt kommt als Schritt 1) ein Verfahren in Betracht, wie es in US-A- 25 5,646,277 oder US-A-5,739,324 oder FR-A-2029540 beschrieben ist. Gemäß FR-A-2029540 kann die Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt werden, wobei als Katalysatoren metallisches Zn oder Cu-Pulver oder Oxide, Hydroxide, Halogenide, Cyanide des Rubidiums, Bleis, Quecksilbers oder der Elemente mit einer Ordnungszahl 21 bis 30 oder 39 bis 48 Verwendung finden. Die beschriebenen Katalysatoren werden in diskonti- nuierlich betriebenen Rührautoklaven als Suspensionskatalysatoren eingesetzt.

Bei diesen Verfahren wird die Umsetzung in flüssiger Phase bei Temperaturen von im allgemeinen 140 bis  $320^{\circ}C$ , vorzugsweise 160 bis  $280^{\circ}C$ , durchgeführt; der Druck liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 250 bar, vorzugsweise von 5 bis 150 bar, wobei darauf zu achten ist, daß das Reaktionsgemisch unter den angewandten Bedingungen zum überwiegenden Teil flüssig 35 ist. Die Verweilzeiten liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 120, vorzugsweise 1 bis 90 und insbesondere 1 bis 60 min. In einigen Fällen haben sich Verweilzeiten von 1 bis 10 min als völlig ausreichend erwiesen.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich, vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt werden. Als

Reaktor kommt ein Rührkessel, Autoklav, vorzugsweise ein Festbett-Röhrenreaktor, in Betracht. Es sind auch Kombinationen solcher Reaktoren möglich.

5 Pro mol ACN werden im allgemeinen mindestens 0,1 mol, vorzugsweise 0,5 bis 100 und insbesondere 1 bis 20 mol Wasser eingesetzt.

Vorteilhaft wird das ACN in Form einer 1 bis 50 gew.-%igen, insbesondere 5 bis 50 gew.-%igen, besonders vorzugsweise 5 bis 30 gew.-%igen Lösung in Wasser, wobei dann das Lösungsmittel gleichzeitig Reaktionspartner ist, oder in Gemischen enthaltend Wasser und ein  
10 flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt. Als flüssiges Verdünnungsmittel seien beispielhaft Alkanole wie Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t-Butanol und Polyole wie Diethylenglykol und Tetraethylenglykol, Kohlenwasserstoffe wie Petroleum, Benzol, Toluol, Xylol, Lactame wie Pyrrolidon oder Caprolactam oder alkylsubstituierte Lactame wie N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam oder N-Ethylcaprolactam sowie Carbonsäureester, vorzugsweise von  
15 Carbonsäuren mit 1 bis 8 C-Atomen genannt. Auch Ammoniak kann bei der Reaktion anwesend sein. Selbstverständlich können auch Mischungen organischer flüssiger Verdünnungsmittel Anwendung finden. Mischungen aus Wasser und Alkanolen im Gewichtsverhältnis Wasser/Alkanol 1-75/25-99, vorzugsweise 1-50/50-99 haben sich in einigen Fällen als besonders vorteilhaft herausgestellt.

20

Es ist prinzipiell genauso möglich, ACN als Reaktant und gleichzeitig Lösungsmittel anzuwenden.

Als heterogene Katalysatoren können beispielsweise verwendet werden: Saure, basische oder  
25 amphotere Oxide der Elemente der zweiten, dritten oder vierten Hauptgruppe des Periodensystems, wie Calciumoxid, Magnesiumoxid, Boroxid, Aluminiumoxid, Zinn-Oxid oder Siliciumdioxid als pyrogen hergestelltes Siliciumdioxid, als Kieselgel, Kieselgur, Quarz oder Mischungen derselben, weiterhin Oxide von Metallen der zweiten bis sechsten Nebengruppe des Periodensystems, wie Titanoxid, amorph, als Anatas oder Rutil, Zirkinoxid, Zinkoxid, Manganoxid oder Mischungen davon. Ebenfalls verwendbar sind Oxide der Lanthaniden und Aktiniden, wie Ceroxid, Thoriumoxid, Praseodymoxid, Samariumoxid, Seltenerd-Mischoxid, oder Mischungen davon mit zuvor genannten Oxiden. Weitere Katalysatoren können beispielsweise sein:

30 Vanadiniumoxid, Nioboxid, Eisenoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid oder Mischungen davon. Mischungen der genannten Oxide untereinander sind ebenfalls möglich. Auch einige Sulfide, Selenide und Telluride wie Zink-Tellurid, Zinn-Selenid, Molybdänsulfid, Wolframsulfid, Sulfide des Nickels, Zinks und Chroms sind einsetzbar.

Die vorstehend genannten Verbindungen können mit Verbindungen der 1. und 7. Hauptgruppe des Periodensystems dotiert sein bzw. diese enthalten.

Weiterhin sind Zeolithe, Phosphate und Heteropolysäuren, sowie saure und alkalische Ionenaustauscher wie beispielsweise Nafion als geeignete Katalysatoren zu nennen.

Gegebenenfalls können diese Katalysatoren bis zu jeweils 50 Gew.-% an Kupfer, Zinn, Zink, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Palladium, Platin, Silber oder Rhodium enthalten.

10 Als besonders bevorzugte Katalysatoren, die unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen sehr hohe Umsätze, Ausbeuten, Selektivitäten und Standzeiten besitzen, kommen heterogene Katalysatoren auf Basis Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid und Aluminiumoxid in Betracht. Diese können in Form von Pulvern, Gries, Splitt, Strängen oder zu Tabletten gepreßt, verwendet werden. Die Form der Oxide richtet sich in der Regel nach den Erfordernissen der jeweiligen  
15 Reaktionsführung, wobei in Suspension Pulver oder Gries verwendet wird. Bei der Festbettfahrtweise werden üblicherweise Tabletten oder Stränge mit Durchmessern zwischen 1 mm und 10 mm verwendet.

20 Aluminiumoxid ist in allen Modifikationen, die durch Erhitzen der Vorläuferverbindungen Aluminiumhydroxid (Gibbsit, Böhmit, Pseudo-Böhmit, Bayerit und Diaspor) bei unterschiedlichen Temperaturen erhalten werden können, geeignet. Dazu gehören insbesondere gamma- und alpha-Aluminiumoxid und deren Gemische.

25 Die Oxide können in reiner Form (Gehalt des jeweiligen Oxids > 80 Gew.-%), als Gemisch der oben genannten Oxide, wobei die Summe der oben genannten Oxide > 80 Gew.-% betragen soll, oder als Trägerkatalysator, wobei die oben genannten Oxide auf einen mechanisch und chemisch stabilen Träger meist mit hoher Oberfläche aufgebracht werden können, verwendet werden.

30 Die reinen Oxide können durch Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt worden sein, z.B. Titandioxid nach dem Sulfatprozeß oder durch andere Verfahren wie die pyrogene Herstellung von feinen Aluminiumoxid-, Titandioxid- oder Zirkondioxid-Pulvern, die käuflich zu erhalten sind.

35 Zur Herstellung von Gemischen der verschiedenen Oxide stehen mehrere Methoden zur Wahl. Die Oxide oder deren Vorläuferverbindungen, die durch Calzinieren in die Oxide umwandelbar sind, können z.B. durch eine gemeinsame Fällung aus Lösung hergestellt werden. Dabei wird im allgemeinen eine sehr gute Verteilung der beiden verwendeten Oxide erhalten. Die Oxid- oder

Vorläufergemische können auch durch eine Fällung des einen Oxids oder Vorläufers in Gegenwart des als Suspension von fein verteilten Teilchen vorliegenden zweiten Oxids oder Vorläufers ausgefällt werden. Eine weitere Methode besteht im mechanischen Mischen der Oxid- oder Vorläuferpulver, wobei dieses Gemisch als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Strängen oder 5 Tabletten Verwendung finden kann.

Zur Herstellung von Trägerkatalysatoren bieten sich im Prinzip alle in der Literatur beschriebenen Methoden an. So können die Oxide in Form ihrer Sole durch einfaches Tränken auf dem Träger aufgebracht werden. Durch Trocknen und Calzinieren werden die flüchtigen Bestandteile 10 des Sols üblicherweise aus dem Katalysator entfernt. Solche Sole sind für Titandioxid, Aluminiumoxid und Zirkondioxid käuflich erhältlich.

Eine weitere Möglichkeit zum Aufbringen von Schichten der aktiven Oxide besteht in der Hydrolyse oder Pyrolyse von organischen oder anorganischen Verbindungen. So kann ein keramischer Träger mit Titandioxid durch Hydrolyse von Titan-Isopropylat oder anderen Ti-Alkoxiden 15 in dünner Schicht belegt werden. Weitere geeignete Verbindungen sind unter anderen  $TiCl_4$ , Zirkonylchlorid, Aluminiumnitrat und Cernitrat. Geeignete Träger sind Pulver, Stränge oder Tabletten der genannten Oxide selbst oder anderer stabiler Oxide wie Siliciumdioxid. Die verwendeten Träger können zur Verbesserung des Stofftransports makroporös ausgestaltet sein.

20

Gemäß Schritt 2) wird aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, gegebenenfalls flüssiges Verdünnungsmittel, Hochsieder und Leichtsieder.

25

Die Abtrennung des Ammoniaks aus Mischung (II) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren erfolgen.

30 Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 60 bis 220°C, insbesondere von 100 bis 220°C durchführen. Dabei stellt man üblicherweise einen Druck, gemessen am Kopf der Destillationsverrichtung von 2 bis 30 bar absolut ein.

35 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Gemäß Schritt 3) werden aus Mischung (III) Wasser ganz oder teilweise und gegebenenfalls

5 flüssige Verdünnungsmittel entfernt unter Erhalt eines Rohcaprolactams (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder.

Wurde in Schritt 1) ein flüssiges Verdünnungsmittel eingesetzt können Wasser und flüssiges Verdünnungsmittel in Schritt 3) gleichzeitig oder das Wasser vor oder nach dem flüssigen Ver-

10 dünnungsmittel abgetrennt werden.

Die Abtrennung des Wassers und gegebenenfalls des flüssigen Verdünnungsmittels aus Mischung (III) kann prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Verfahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren

15 erfolgen.

Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 100 bis 230°C durchführen.

20 Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

25 Besonders bevorzugt ist eine wärmegekoppelte mehrstufige Abtrennung des Wassers und gegebenenfalls des flüssigen Verdünnungsmittels.

Vor der Zuführung des Rohcaprolactams (IV) in Schritt a) kommt die Abtrennung von Leichtsieder oder Hochsieder, vorteilhaft die Abtrennung nur der Hochsieder, weiterhin vorteilhaft die

30 Abtrennung nur der Leichtsieder, besonders vorteilhaft weder eine Abtrennung von Leichtsieder noch von Hochsieder, insbesondere die Abtrennung der Leichtsieder und der Hochsieder aus dem Rohcaprolactam (IV) in Betracht.

Werden Leichtsieder und Hochsieder von dem Rohcaprolactam abgetrennt, so können die Leichtsieder vor, nach oder gemeinsam mit, besonders bevorzugt vor den Hochsiedern abgetrennt werden.

35 Im Falle einer Abtrennung von Leichtsieder und Hochsieder oder nur Hochsieder oder nur Leichtsieder kann die Abtrennung prinzipiell nach an sich für die Stofftrennung bekannten Ver-

fahren, wie Extraktion, Kristallisation oder vorzugsweise Destillation, oder eine Kombination solcher Verfahren verfolgen.

Die Destillation kann man vorteilhaft bei Sumpftemperaturen von 50 bis 250°C, insbesondere von 5 100 bis 230°C durchführen. Dabei stellt sich üblicherweise ein Druck, gemessen am Kopf der Destillationsvorrichtung von 1 bis 500, vorzugsweise 5 bis 100 mbar absolut ein.

Für die Destillation kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New 10 York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation zur Abtrennung der Leichtsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

15 Die Destillation zur Abtrennung der Hochsieder kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Als Leichtsieder kommt bei dieser Abtrennung insbesondere 6-Aminocapronitril in Betracht.

20 Das Rohcaprolactam, das bevorzugt aus dem Kopf der Hochsieder-Abtrennung oder aus dem Sumpf der Leichtsieder-Abtrennung stammt, und eine anorganische Säure, die einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts von Caprolactam unter den Destillationsbedingungen gemäß den nachfolgenden Schritten b) bis g) aufweist, werden erfindungsgemäß in Schritt a) einer ersten Destillationsvorrichtung K1 zugeführt.

25 Als anorganische Säure, die einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts von Caprolactam unter den Destillationsbedingungen gemäß den nachfolgenden Schritten b) bis g) aufweist, kommen beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, oder deren saure Salze, wie Alkali-, Erdmetall- oder Erdalkali-Salze oder Gemische solcher Säuren und Salze, vorzugsweise 30 die Säuren oder deren Gemische in Betracht.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man Phosphorsäure oder deren sauren Salze, wie Alkali-, Erdmetall- oder Erdalkali-Salze oder deren Gemische, insbesondere Phosphorsäure einsetzen. Diese Säuren oder sauren Salze können in reiner Form oder im Gemisch mit einem flüssigen Verdünnungsmittel, wie Wasser, eingesetzt werden.

35 Rohcaprolactam und anorganische Säure kann man der ersten Destillationsvorrichtung K1 getrennt zuführen oder vorzugsweise vor der Zuführung zur ersten Destillationsvorrichtung K1 mischen und als Gemisch dieser Destillationsvorrichtung zuführen.

Die Menge an anorganischer Säure kann vorteilhaft so eingestellt werden, daß der Gehalt an freier Säure, bestimmbar durch Titration, im Sumpfbereich der ersten Destillationsvorrichtung K1 im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf insgesamt in 5 diesem Sumpfbereich vorhandene Mischung, beträgt.

Als erste Destillationsvorrichtung kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen. 10

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

15 Setzt man als erste Destillationsvorrichtung eine Kolonne ein, so kann diese Kolonne vorteilhaft 1 bis 30 theoretische Böden, insbesondere 5 bis 20 theoretische Böden aufweisen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man Rohcaprolactam (IV) auf den Kopf der Destillationsvorrichtung K1 aufgeben.

20 Gemäß Schritt b) werden in der ersten Destillationsvorrichtung K1 das Rohcaprolactam und die anorganische Säure destilliert.

25 Für diese Destillation haben sich Sumpftemperaturen von mindestens 120°C, insbesondere mindestens 140°C als vorteilhaft erwiesen.

Für diese Destillation haben sich Sumpftemperaturen von höchstens 220°C, vorzugsweise höchstens 200°C, insbesondere höchstens 190°C als vorteilhaft erwiesen.

Weiterhin kommt vorzugsweise ein Druck am Kopf der ersten Destillationsvorrichtung K1 von mindestens 10 mbar, insbesondere mindestens 40 mbar in Betracht.

30 Weiterhin kommt vorzugsweise ein Druck am Kopf der ersten Destillationsvorrichtung K1 von höchstens 120 mbar, insbesondere höchstens 100 mbar in Betracht.

Bei dieser Destillation entnimmt man der Destillationsvorrichtung K1 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich.

35 Die für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Größe der beiden Teilströme kann dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Vorteilhaft kann man einen Teil des ersten Teilstroms aus Schritt b) dem Rohcaprolactam in Schritt a) zumischen.

Die für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Größe des dem Rohcaprolactam zugemischten Anteils an diesem ersten Teilstrom kann dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Nach bisherigen Beobachtungen hat sich ein Gewichtsverhältnis des genannten Anteils des Teilstroms zu Rohcaprolactam von mindestens 0,01 als vorteilhaft erwiesen; weiterhin hat sich ein Gewichtsverhältnis des genannten Anteils des Teilstroms zu Rohcaprolactam von höchstens 10 0,3 als vorteilhaft erwiesen.

Gemäß Schritt c) führt man den zweiten Teilstrom aus Schritt b) einer zweiten Destillationsvorrichtung K2 zu.

15 15 Als zweite Destillationsvorrichtung kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

20 20 Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne durchführen.

Setzt man als zweite Destillationsvorrichtung eine Kolonne ein, so kann diese Kolonne vorteilhaft 25 3 bis 30 theoretische Böden, insbesondere 5 bis 20 theoretische Böden aufweisen.

Gemäß Schritt d) wird in der zweiten Destillationsvorrichtung K2 der zweite Teilstrom aus Schritt b) destilliert.

Nach bisherigen Beobachtungen können Sumpftemperatur und Druck in einem weiten Bereich 30 30 gewählt werden, wobei vorteilhaft eine Sumpftemperatur von etwa 200°C und eine Sumpftemperatur von etwa 190°C in Betracht kommen.

Bei dieser Destillation entnimmt man der Destillationsvorrichtung K2 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich.

35 35 Die für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Größe der beiden Teilströme kann dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man den zweiten Teilstrom aus Schritt d) vollständig oder teilweise, vorzugsweise vollständig zwischen Schritt 3) und Schritt a), insbesondere im Falle einer Abtrennung der Leichtsieder zwischen diesen beiden Schritten vor der Abtrennung der Leichtsieder, zurückführen.

5

Gemäß Schritt e) führt man den ersten Teilstrom aus Schritt e) einer dritten Destillationsvorrichtung K3 zu.

Als dritte Destillationsvorrichtung kommen hierfür übliche Apparaturen in Betracht, wie sie beispielweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Siebbodenkolonnen, Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

Die Destillation kann man in mehreren, wie 2 oder 3 Kolonnen, vorteilhaft einer einzigen Kolonne 15 durchführen.

Setzt man als dritte Destillationsvorrichtung eine Kolonne ein, so kann diese Kolonne vorteilhaft 3 bis 30 theoretische Böden, insbesondere 5 bis 20 theoretische Böden aufweisen.

20 Gemäß Schritt f) wird in der dritten Destillationsvorrichtung K3 der zweite Teilstrom aus Schritt d) destilliert.

Nach bisherigen Beobachtungen können Sumpftemperatur und Druck bei dieser Destillation in einem weiten Bereich gewählt werden, wobei vorteilhaft eine Sumpftemperatur von etwa 200°C 25 und eine Sumpftemperatur von etwa 190°C in Betracht kommen.

Bei dieser Destillation entnimmt man der Destillationsvorrichtung K3 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und gereinigtes Caprolactam in Form eines zweiten Teilstroms im Kopfbereich.

30 Die für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens optimale Größe der beiden Teilstrome kann dabei durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

Nach bisherigen Beobachtungen hat sich ein Gewichtsverhältnis des im Kopfbereich entnommenen Teilstroms zu dem im Sumpfbereich entnommenen Teilstrom von mindestens 0,3 als vorteilhaft erwiesen; weiterhin hat sich ein Gewichtsverhältnis des im Kopfbereich entnommenen Teilstroms zu dem im Sumpfbereich entnommenen Teilstrom von höchstens 2,0 als vorteilhaft erwiesen.

Gemäß Schritt g) führt man erfindungsgemäß den ersten Teilstrom aus Schritt f) vollständig oder teilweise, vorzugsweise vollständig, der ersten Destillationsvorrichtung K1 zu. In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man diesen Strom auf den Kopf der Destillationsvorrichtung K1 aufgeben.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann der Druck in einer, zwei oder drei der Destillationsvorrichtungen K1, K2, K3 mindestens 40 mbar, insbesondere mindestens 100 mbar betragen.

10 Es war überraschend, daß es erfindungsgemäß gelingt, aus ACN hergestelltes Roh-Caprolactam destillativ, lediglich unter Zugabe von Mineralsäuren, in Caprolactam umzuwandeln, das die für die Faserherstellung erforderliche spezifikationsgerechte hohe Reinheit aufweist. Gemäß US-A-5496941 ist hierfür eine katalytische Hydrierung unter Druck, eine Behandlung mit Säuren und eine Behandlung mit Basen notwendig.

15

#### Beispiel

20 Aus einem Rohcaprolactam-Strom wurden zunächst Leichtsieder bis auf einen Restgehalt von weniger als 3 ppm ACN abgetrennt. Anschließend wurden Hochsieder abgetrennt und das Caprolactam über Kopf gewonnen.

Aus einem Behälter B1 wurden 85 kg/h des leicht- und hochsiederfreiem Rohcaprolactams in den Kopfbereich einer Kolonne K1 geleitet.

25 Die Kolonne K1 wurde bei einem Kopfdruck von 50 mbar und einer Sumpftemperatur von 170°C betrieben.

Über Sumpf der Kolonne K1 wurden 5,2 kg/h abgezogen, wovon 0,2 kg/h ausgeschleust und 5,0 kg/h in den Behälter B1 zurückgeführt wurden.

30 In den Sumpf der Kolonne K1 wurde soviel wässrige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zudosiert, dass der Gehalt an freier Säure 1 % betrug.

Der Kopfabzug der Kolonne K1 wurde in eine zweite Kolonne K2 geleitet.

Die Kolonne K2 wurde bei einem Kopfdruck von 50 mbar betrieben.

Über Kopf der Kolonnen K2 wurden 5,0 kg/h abgezogen und zur Aufarbeitung zurückgeführt, bei der Rohcaprolactam gewonnen wurde.

35 Der Sumpfabzug aus Kolonne K2 wurde in den Sumpfbereich einer Kolonne K3 geleitet.

Die Kolonne K3 wurde bei einem Kopfdruck von 50 mbar betrieben.

Über Sumpf wurden 100 kg/h abgezogen, die in den Kopfbereich von Kolonne K1 zurückgeführt wurden.

Über Kopf wurden 79,75 kg/h Rein-Caprolactam abgezogen.

Die Kennzahlen des in Rein-Caprolactams wurden wie folgt ermittelt:

Kennzahl	Meßmethode	Messwert	Spezifikation
E290	ISO 7059	0,024	< 0,05
Farbzahl	ISO 8112	0,36	< 5
Permanganat-Index	ISO 8660	2,51	< 4
Freie Säuren	acidimetrische Titration einer wässrigen Caprolactam-Lösung gegen Tashiro-Indikator	0,024 meq/kg	<0,05 meq/kg
Flüchtige Basen	ISO 8661	0,252 meq/kg	< 0,4 meq/kg

5

Die Spezifikation bezieht sich auf kommerziell gehandeltes Caprolactam.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von Rohcaprolactam, das erhalten wurde, indem man
  - 5 1) eine Mischung (I) enthaltend 6-Aminocapronitril und Wasser zu einer Mischung (II) enthaltend Caprolactam, Ammoniak, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder umsetzt in Gegenwart eines Katalysators, anschließend
  - 10 2) aus Mischung (II) Ammoniak entfernt unter Erhalt einer Mischung (III) enthaltend Caprolactam, Wasser, Hochsieder und Leichtsieder, anschließend
  - 15 3) aus Mischung (III) Wasser ganz oder teilweise entfernt unter Erhalt eines Rohcaprolactams (IV) enthaltend Caprolactam, Hochsieder und Leichtsieder, dadurch gekennzeichnet, daß man
    - 20 a) das Rohcaprolactam und eine anorganische Säure, die einen Siedepunkt oberhalb des Siedepunkts von Caprolactam unter den Destillationsbedingungen gemäß den nachfolgenden Schritten b) bis h) aufweist, einer ersten Destillationsvorrichtung K1 zuführt,
    - b) in der ersten Destillationsvorrichtung K1 das Rohcaprolactam und die anorganische Säure destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K1 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt,
    - 25 c) den zweiten Teilstrom aus Schritt b) einer zweiten Destillationsvorrichtung K2 zuführt,
    - d) in der zweiten Destillationsvorrichtung K2 den zweiten Teilstrom aus Schritt b) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K2 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und einen zweiten Teilstrom im Kopfbereich entnimmt,
    - 30 e) den ersten Teilstrom aus Schritt d) einer dritten Destillationsvorrichtung K3 zuführt,

- f) in der dritten Destillationsvorrichtung K3 den ersten Teilstrom aus Schritt d) destilliert, wobei man der Destillationsvorrichtung K3 einen ersten Teilstrom im Sumpfbereich und gereinigtes Caprolactam im Kopfbereich entnimmt, und
  - 5 g) den ersten Teilstrom aus Schritt f) der ersten Destillationsvorrichtung K1 zu-führt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Mischung (I) zusätzlich ein organisches flüssiges Ver-dünnungsmittel enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei man das flüssige Verdünnungsmittel in Schritt 3) vor, während oder nach der Abtrennung des Wassers aus der Mischung (III) entfernt.
- 20 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man zwischen Schritt 3) und Schritt a) Leichtsieder abtrennt oder Hochsieder abtrennt oder Leichtsieder und Hochsieder ab-trennt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man zuerst Leichtsieder und anschließend Hochsieder abtrennt.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei man 6-Aminocapronitril als Leichtsieder ab-trennt.
- 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei man als anorganische Säure Phosphor-säure einsetzt.
- 30 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei das Gewichtsverhältnis von dem in Schritt f) im Kopfbereich entnommenen Teilstroms zu dem im Sumpfbereich entnommenen Teil-strom im Bereich von 0,3 und 2,0 liegt.
- 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man mindestens einen Teil des in Schritt b) erhaltenen ersten Teilstroms dem Rohcaprolactam gemäß Präambel zumischt.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Gewichtsverhältnis des dem Rohcaprolactam zugemischten Teilstroms zu Rohcaprolactam im Bereich von 0,01 bis 0,3 liegt.

11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man mindestens einen Teil des in Schritt d) erhaltenen zweiten Teilstroms in Schritt 3) vor Abtrennung der Leichtsieder zurückführt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei die Sumpftemperatur in der Destillationsvorrichtung K1 im Bereich von 120 bis 200°C liegt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei der Druck in einer, zwei oder drei der Destillationsvorrichtungen K1, K2, K3 mindestens 40 mbar, gemessen im Kopfbereich/Sumpfbereich ist.

10

14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei der erste Teilstrom aus Schritt f) auf den Kopf der Destillationsvorrichtung K1 gegeben wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/12558

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/83441 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ;MELDER JOHANN PETER (DE); BASF AG (DE); BAS) 8 November 2001 (2001-11-08) claims 1,2,4,5; examples 1-5 ----	1-14
Y	WO 01/94308 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ;MELDER JOHANN PETER (DE); BASF AG (DE); BAS) 13 December 2001 (2001-12-13) claim 1 ----	1-14
Y	US 5 495 016 A (ACHHAMMER GUENTHER ET AL) 27 February 1996 (1996-02-27) claim 1; example 1 ----	1-14
P,Y	WO 03/045911 A (DSM NV ;HANGX GERARDUS WILHELMUS ADRIA (NL); SMEETS THEODORUS MARI) 5 June 2003 (2003-06-05) claim 1 ----	1-14

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12558

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 0190065	A 29-11-2001	FR 2809395 A1	AU 7413701 A	30-11-2001	03-12-2001
		BR 0111347 A	29-04-2003	CA 2409984 A1	29-11-2001
		CN 1437582 T	20-08-2003	EP 1289948 A1	12-03-2003
		WO 0190065 A1	29-11-2001	HU 0302039 A2	29-09-2003
		JP 2003534321 T	18-11-2003	SK 16592002 A3	01-07-2003
		US 2004014965 A1	22-01-2004		
US 5693793	A 02-12-1997	DE 19628805 A1	AU 3848197 A	22-01-1998	10-02-1998
		BR 9710470 A	17-08-1999	CA 2260805 A1	29-01-1998
		CN 1225628 A , B	11-08-1999	CZ 9900098 A3	14-04-1999
		DE 59706018 D1	21-02-2002	WO 9803481 A1	29-01-1998
		EP 0912508 A1	06-05-1999	ES 2171980 T3	16-09-2002
		ID 17664 A	15-01-1998	JP 2000514812 T	07-11-2000
		TR 9900067 T2	22-03-1999	TW 453990 B	11-09-2001
WO 0183442	A 08-11-2001	DE 10021199 A1	AU 7238201 A	08-11-2001	12-11-2001
		BR 0110451 A	11-03-2003	CA 2407723 A1	29-10-2002
		CN 1427822 T	02-07-2003	WO 0183442 A1	08-11-2001
		EP 1280768 A1	05-02-2003	JP 2003531892 T	28-10-2003
		US 2003125546 A1	03-07-2003		
WO 0183441	A 08-11-2001	DE 10021201 A1	AU 6738901 A	08-11-2001	12-11-2001
		BR 0110454 A	11-03-2003	CA 2407812 A1	30-10-2002
		CN 1427819 T	02-07-2003	WO 0183441 A1	08-11-2001
		EP 1278727 A1	29-01-2003	JP 2003531891 T	28-10-2003
		US 2003114664 A1	19-06-2003		
WO 0194308	A 13-12-2001	DE 10027328 A1	DE 10033516 A1	06-12-2001	24-01-2002
		AT 256109 T	15-12-2003	AU 6233601 A	17-12-2001
		BR 0111320 A	10-06-2003	CA 2409344 A1	15-11-2002
		CN 1431993 T	23-07-2003	DE 50101150 D1	22-01-2004
		WO 0194308 A1	13-12-2001	EP 1286963 A1	05-03-2003
		JP 2003535846 T	02-12-2003		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/12558

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 0194308	A	TW US	506970 B 2003132098 A1		21-10-2002 17-07-2003
US 5495016	A 27-02-1996	DE AT AU CN CZ DE WO EP ES JP PL RU	4441962 A1 220061 T 3928795 A 1166830 A , B 9701469 A3 59510263 D1 9616936 A1 0793650 A1 2179888 T3 10509963 T 320367 A1 2153492 C2		30-05-1996 15-07-2002 19-06-1996 03-12-1997 15-10-1997 08-08-2002 06-06-1996 10-09-1997 01-02-2003 29-09-1998 29-09-1997 27-07-2000
WO 03045911	A 05-06-2003	WO	03045911 A1		05-06-2003

INTERNATIONA  
RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12558

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D201/16 C07D201/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/90065 A (AMOROS DANIEL ;COQUERET PIERRE (FR); LECONTE PHILIPPE (FR); RHODIA) 29. November 2001 (2001-11-29) Seite 4, Zeile 1 – Zeile 2; Beispiel 2 Seite 4, Zeile 7 – Zeile 12 Seite 4, Zeile 29 – Zeile 35 ---	1-14
Y	US 5 693 793 A (FISCHER ROLF ET AL) 2. Dezember 1997 (1997-12-02) Anspruch 1; Beispiele 1-3 ---	1-14
Y	WO 01/83442 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ;MELDER JOHANN PETER (DE); BASF AG (DE); BAS) 8. November 2001 (2001-11-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-14

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. April 2004

26/04/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schuemacher, A

## INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/12558

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/83441 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ;MELDER JOHANN PETER (DE); BASF AG (DE); BAS) 8. November 2001 (2001-11-08) Ansprüche 1,2,4,5; Beispiele 1-5 ----	1-14
Y	WO 01/94308 A (FISCHER ROLF HARTMUTH ;MELDER JOHANN PETER (DE); BASF AG (DE); BAS) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Anspruch 1 ----	1-14
Y	US 5 495 016 A (ACHHAMMER GUENTHER ET AL) 27. Februar 1996 (1996-02-27) Anspruch 1; Beispiel 1 ----	1-14
P,Y	WO 03/045911 A (DSM NV ;HANGX GERARDUS WILHELMUS ADRIA (NL); SMEETS THEODORUS MARI) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Anspruch 1 -----	1-14

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12558

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0190065	A	29-11-2001	FR	2809395 A1		30-11-2001
			AU	7413701 A		03-12-2001
			BR	0111347 A		29-04-2003
			CA	2409984 A1		29-11-2001
			CN	1437582 T		20-08-2003
			EP	1289948 A1		12-03-2003
			WO	0190065 A1		29-11-2001
			HU	0302039 A2		29-09-2003
			JP	2003534321 T		18-11-2003
			SK	16592002 A3		01-07-2003
			US	2004014965 A1		22-01-2004
US 5693793	A	02-12-1997	DE	19628805 A1		22-01-1998
			AU	3848197 A		10-02-1998
			BR	9710470 A		17-08-1999
			CA	2260805 A1		29-01-1998
			CN	1225628 A , B		11-08-1999
			CZ	9900098 A3		14-04-1999
			DE	59706018 D1		21-02-2002
			WO	9803481 A1		29-01-1998
			EP	0912508 A1		06-05-1999
			ES	2171980 T3		16-09-2002
			ID	17664 A		15-01-1998
			JP	2000514812 T		07-11-2000
			TR	9900067 T2		22-03-1999
			TW	453990 B		11-09-2001
WO 0183442	A	08-11-2001	DE	10021199 A1		08-11-2001
			AU	7238201 A		12-11-2001
			BR	0110451 A		11-03-2003
			CA	2407723 A1		29-10-2002
			CN	1427822 T		02-07-2003
			WO	0183442 A1		08-11-2001
			EP	1280768 A1		05-02-2003
			JP	2003531892 T		28-10-2003
			US	2003125546 A1		03-07-2003
WO 0183441	A	08-11-2001	DE	10021201 A1		08-11-2001
			AU	6738901 A		12-11-2001
			BR	0110454 A		11-03-2003
			CA	2407812 A1		30-10-2002
			CN	1427819 T		02-07-2003
			WO	0183441 A1		08-11-2001
			EP	1278727 A1		29-01-2003
			JP	2003531891 T		28-10-2003
			US	2003114664 A1		19-06-2003
WO 0194308	A	13-12-2001	DE	10027328 A1		06-12-2001
			DE	10033516 A1		24-01-2002
			AT	256109 T		15-12-2003
			AU	6233601 A		17-12-2001
			BR	0111320 A		10-06-2003
			CA	2409344 A1		15-11-2002
			CN	1431993 T		23-07-2003
			DE	50101150 D1		22-01-2004
			WO	0194308 A1		13-12-2001
			EP	1286963 A1		05-03-2003
			JP	2003535846 T		02-12-2003

**INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12558

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0194308	A		TW 506970 B US 2003132098 A1	21-10-2002 17-07-2003
US 5495016	A	27-02-1996	DE 4441962 A1 AT 220061 T AU 3928795 A CN 1166830 A ,B CZ 9701469 A3 DE 59510263 D1 WO 9616936 A1 EP 0793650 A1 ES 2179888 T3 JP 10509963 T PL 320367 A1 RU 2153492 C2	30-05-1996 15-07-2002 19-06-1996 03-12-1997 15-10-1997 08-08-2002 06-06-1996 10-09-1997 01-02-2003 29-09-1998 29-09-1997 27-07-2000
WO 03045911	A	05-06-2003	WO 03045911 A1	05-06-2003